

# Über Trimethylsulfoniumverbindungen

Von

Hildegard Blättler

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dezember 1919)

Von den Metaldoppelsalzen der Trimethylsulfoniumverbindungen kennt man Doppeljodide mit Cd, Sn<sup>II</sup>, As<sup>III</sup>, Ag, Hg<sup>II</sup>, Pt<sup>IV</sup>, eine Verbindung des Trimethylsulfinjodides mit BiCl<sub>3</sub>, ferner Doppelchloride mit Hg<sup>II</sup>, Sn<sup>II</sup>, Pb, Pt<sup>IV</sup> und Au<sup>III</sup>. Die im folgenden beschriebenen, auf Veranlassung von Prof. Wegscheider ausgeführten Versuche bezweckten, diese Reihen etwas zu vervollständigen. Es wurden neu dargestellt Doppelchloride mit Cu<sup>II</sup>, Zn, Cd, Mn<sup>II</sup>, Fe<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup>, Bi, Sn<sup>IV</sup>, Doppelbromide mit Zn, Cd, Bi, Doppeljodide mit Zn und Bi.

Die neu dargestellten Doppelsalze zweiwertiger Metalle entsprechen zum größeren Teile der Formel  $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{MeHal}_4$ . Ausgenommen sind die Doppelchloride von Cd, Fe<sup>II</sup>, sowie das Doppelbromid von Cd, welche der Formel  $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{MeHal}_3$  entsprechen. Die neu dargestellten Doppelsalze drei- und vierwertiger Metalle enthalten 1 Mol Trimethylsulfinhalogenid auf 1 Atom Metall, jedoch mit Ausnahme des Doppelbromides des Wismuts, welches 2 Molekeln Trimethylsulfinhalogenid auf 1 Atom Bi enthält. Auf 1 Atom Metall kommen daher 3, 4 oder 5 Halogenatome. Bemerkenswert ist insbesondere das Auftreten der Zahl 5, die bisher bei Trimethylsulfoniumverbindungen nicht beobachtet wurde. Eine Bevorzugung bestimmter Koordinationszahlen im Sinne Werner's ist nicht

erkennbar. Bekanntlich fügen sich auch sonst die Halogenverbindungen den von Werner erkannten Gesetzmäßigkeiten weniger gut.

Außerdem werden Beobachtungen über die Trimethylsulfinhalogenuide und die Darstellung der Ausgangsmaterialien (Methylschwefelsäure, Methylsulfid) mitgeteilt.

Hervorzuheben ist, daß sich Chlormethyl im Gegensatz zu Jodmethyl mit Methylsulfid nur schwer vereinigt<sup>1</sup> und daß diese Vereinigung durch Zugabe von  $ZnCl_2$  oder  $CdCl_2$  nicht erheblich befördert wird, während sonst vielfach die Bildung von Sulfoniumdoppelverbindungen aus Metallsalz, Sulfid und Alkylhalogenid wesentlich leichter erfolgt als die Vereinigung von Sulfid und Alkylhalogenid allein. Es wurde daher für die Darstellung der übrigen Doppelchloride fertiges Trimethylsulfinchlorid verwendet.

### Methylschwefelsäure.

Der Darstellung wurden zunächst die Angaben von Dumas und Péligot<sup>2</sup> zugrunde gelegt. Die Ausbeute war ziemlich unbefriedigend. Daher wurden verschiedene Abänderungen versucht. Es zeigte sich aber, daß die Angaben von Dumas und Péligot sowohl hinsichtlich der Mengenverhältnisse (1 Gewichtsteil Methylalkohol, 2 Teile  $H_2SO_4$ ) als auch bezüglich der Einwirkungstemperatur keiner wesentlichen Verbesserung fähig sind. Bezüglich der Temperatur sagen sie, daß sich die Flüssigkeit beim Mischen sehr stark erhitzt und die erzeugte Wärme hinreicht, um die Reaktion zu vollenden. Dementsprechend zeigte sich, daß Mischen unter Vermeidung des Erwärmsens und Stehenlassen bei Zimmertemperatur ungünstig war. Am besten mischt man rasch, so daß beträchtliche Erwärmsung eintritt; allenfalls kann man noch 2 Stunden bei 50 bis 60° stehen lassen. Man kann aber ähnliche Ausbeuten auch unter anderen Bedingungen (insbesondere auch bei anderen Mengenverhältnissen) erhalten, wie die im folgenden gegebene Vorschrift zur Darstellung von Methylsulfid zeigt.

Die Aufarbeitung geschah, indem das Gemisch von 50 g  $CH_4O$  und 100 g  $H_2SO_4$  mit einem halben Liter Wasser versetzt, mit  $CaCO_3$  neutralisiert, das Filtrat mit  $K_2CO_3$  bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und nach neuerlichem Filtrieren am Wasserbade unter Aufrechthaltung der schwach alkalischen Reaktion<sup>3</sup> zur Krystallisation eingedampft wurde. Die

<sup>1</sup> Vgl. dazu Wegscheider und Schreiner, *Mon. f. Ch.*, 40, 325 (1919).

<sup>2</sup> *Ann. Pharm.*, 15, 41 (1835).

<sup>3</sup> Über die Versäufung des methylschwefelsauren Kali vgl. v. Zawadzki und Zaykowski, *Chem. Zentr.*, 1916, II, 719.

krystallinische Masse wurde aus Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisiert. So wurden 13·5 g methylschwefelsaures Kali erhalten. Daß das Produkt aus Äthylalkohol ohne Veränderung umkrystallisiert werden kann, zeigt folgende Analyse:

0·1884 g (aus Äthylalkohol umkrystallisiert und bei 100° getrocknet) gaben  
0·1088 g  $K_2SO_4$ .

K gefunden 25·91, berechnet für  $CH_3SO_3 K$  26·03 %.

Eine Verbesserung der Ausbeute wäre vielleicht durch Eindampfen im Vakuum zu erreichen; denn es bildet sich jedenfalls mehr Methylschwefelsäure, als bei der hier befolgten Arbeitsweise in Form des Kalisalzes isoliert werden konnte.<sup>1</sup>

Die Anwendung von rauchender Schwefelsäure mit ungefähr 18 %  $SO_3$  (in Anlehnung an die Vorschrift von Klason<sup>2</sup> zur Darstellung von Äthylschwefelsäure) lieferte kein besseres Ergebnis.

Eine wesentlich bessere Ausbeute erhält man dagegen bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure<sup>3</sup> auf Methylalkohol nach Claesson.<sup>4</sup> Von seiner Vorschrift wurde insofern abgewichen, als der Methylalkohol im Überschuß genommen wurde. Aus 6 g Chlorsulfonsäure und 3 g Methylalkohol wurden 3 g Kalisalz erhalten. Die Mitanewendung von Tetrachlorkohlenstoff<sup>5</sup> wurde nicht versucht.

### Methylsulfid.

Es wurde nach dem Vorgang von Beckmann<sup>6</sup> aus methylschwefelsaurem Kali dargestellt. Zuerst wurde fertiges Salz verwendet. Die Ausbeute war sehr unbefriedigend. Um wenigstens die mit dem Isolieren dieses Salzes verbundenen Verluste zu vermeiden, wurde schließlich in folgender Weise gearbeitet. 500 g  $CH_3O$  werden mit 500 g  $H_2SO_4$  ohne Kühlung gemischt, 2 Stunden am siedenden Wasserbade erhitzt, über Nacht stehen gelassen, dann durch Einwerfen von Eisstückchen abgekühlt und unter Kühlung mit  $CaCO_3$  neutralisiert, filtriert, mit  $K_2CO_3$  schwach alkalisch gemacht, wieder filtriert, zur beginnenden Krystallisation eingeeengt, mit der aus 150 g Ätzkali bereiteten konzentrierten wässerigen Kaliumsulfidlösung versetzt und destilliert. Ausbeute 50 bis 70 g. Daß bei der Destillation sehr gute Kühlung erforderlich ist, versteht sich von selbst. Die Vorlage steckte in einer Kältemischung.

<sup>1</sup> Vgl. Claesson, J. pr. Ch. (2), 19, 248 (1879).

<sup>2</sup> Ber. D. ch. G., 20, 3411 (1887).

<sup>3</sup> Dargestellt nach Beckurts und Otto, Ber. D. ch. G., 11, 2058 (1878).

<sup>4</sup> J. pr. Ch. (2), 19, 240 (1879).

<sup>5</sup> Société an. de prod. chim. de Fontaines, Ch. Zentr., 1908, I, 1112.

<sup>6</sup> J. pr. Ch. (2), 17, 453 (1878).

### Trimethylsulfinchlorid.

Über das Trimethylsulfinchlorid ist aus dem mir zugänglichen Schrifttum<sup>1</sup> nicht viel mehr zu entnehmen, als daß es durch Neutralisation der Lösung des Hydroxyds mit Salzsäure erhalten wurde und sehr zerfließliche Prismen bildet. Die Darstellung aus dem Jodid über das Hydroxyd (nach Cahours) gab mir sehr schlechte Ausbeuten; daher wurden auch andere Wege versucht.

Die direkte Vereinigung von Methylsulfid mit Methylchlorid verlief sehr unbefriedigend. Es wurde Methylsulfid in wenig Methylalkohol gelöst und mit Kalilauge gewaschenes Chlormethyl<sup>2</sup> eingeleitet. Um Verluste von Methylsulfid zu vermeiden, wurde noch ein Gefäß mit Methylalkohol vorgelegt. Beide Flüssigkeiten standen in einer Kältemischung. Dann wurde 14 Tage verschlossen stehen gelassen, bis der Sulfidgeruch nicht mehr abzunehmen schien, hierauf an der Luft verdunsten gelassen und das zurückbleibende gelbe Öl über Schwefelsäure gestellt. Es krystallisiert dann, zerfließt aber wieder rasch an der Luft. Die Ausbeute betrug nur 0·25 g aus 3 g Sulfid. Bei kürzerem (viertägigem) Stehen der Mischung war die Ausbeute noch viel schlechter, gleichgültig ob vor dem Stehenlassen 2 Stunden auf 60° erhitzt wurde oder nicht.

Versuche, das beim Versetzen der Lösungen von Methylsulfid und Methylchlorid in Methylalkohol mit methylalkoholischem Quecksilberchlorid ausfallende Quecksilberdoppelsalz<sup>3</sup> durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon zu zerlegen, gaben ein ganz unbefriedigendes Ergebnis. Bei Anwendung von Schwefelammon wurde der Verdunstungsrückstand der Lösung behufs Abtrennung des Salmiaks mit Alkohol behandelt.

Am besten wird das Trimethylsulfinchlorid aus dem Jodid durch Behandeln der wässerigen Lösung mit Chlorsilber (das

---

<sup>1</sup> Cahours, *Ann. Chem. Pharm.*, *135*, 355 (1865); *Jahresber. f. Ch.*, 1877, 514; Klinger, *Ber. D. ch. G.*, *10*, 1880 (1877); Davies, *Ber.*, *24*, 3548 (1891); Höber, *Z. physik. Chem.*, *70*, 138 (1910).

<sup>2</sup> Dargestellt nach Dumas und Péligot, *Ann. Pharm.*, *15*, 17 (1835).

<sup>3</sup> Vgl. Strömholm, *Ber.*, *31*, 2284 (1898).

1 $\frac{1}{2}$ -fache der berechneten Menge) gewonnen. Nach mehrtägigem Stehen unter öfterem Umrühren ist die Umsetzung beendet. Beim Eindampfen der aus 8 g Jodid erhaltenen Lösung blieben 0·9 g Chlorid zurück (berechnet 4·8 g).

Der Schmelzpunkt des Trimethylsulfinchlorids wurde zwischen 100 und 117° gefunden, konnte aber wegen der Hygroskopizität nicht genau bestimmt werden und ist auch noch wegen der Zersetzlichkeit unscharf. Es ist in Alkohol leicht löslich. Beim Erhitzen auf 100° tritt Zersetzung ein; das Gewicht nimmt fortwährend, wenn auch nur langsam, ab und es tritt ein eigentümlicher, nicht gerade unangenehmer Geruch auf. Über Trockenmitteln bei Zimmertemperatur ist wegen der Hygroskopizität nur schwer Gewichtskonstanz zu erreichen; über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> waren 80 Stunden erforderlich.

0·0923 g Substanz verbrauchten 9·98 cm<sup>3</sup> 0·08271 n.-Ag NO<sub>3</sub>.  
Cl gefunden 31·71, berechnet für (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SCI 31·48 0<sub>0</sub>.

### Bis-trimethylsulfin-Cupri-chlorid.

Eine konzentrierte methylalkoholische Lösung von CuCl<sub>2</sub> (1 Mol) wurde mit zerflossenem Trimethylsulfinchlorid (2 Mole) bei Zimmertemperatur versetzt. Es fiel eine krystallinische, orangegelbe Substanz aus. Sie wurde aus Methylalkohol, in dem sie sehr leicht löslich ist, umkrystallisiert. Das Doppelsalz beginnt bei 180° zu erweichen. Dabei geht die Farbe von Gelb in Schwarz über. Bei 190° ist es völlig geschmolzen.

0·0252 g (vakuumtrocken) gaben nach Eindampfen mit konzentrierter HNO<sub>3</sub>, Aufnehmen mit Wasser und Fällung mit KOH 0·0057 g Cu O.  
0·0190 g verbrauchten 2·15 cm<sup>3</sup> 0·09772 n.-Ag NO<sub>3</sub>-Lösung. Gefunden Cu 18, Cl 39·2 0<sub>0</sub>; berechnet für [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>S]<sub>2</sub>Cu Cl<sub>2</sub> Cu 17·7, Cl 39·4 0<sub>0</sub>.

### Bis-trimethylsulfin-Zink-chlorid.

Dieses Doppelsalz wurde zuerst zufällig erhalten, als eine Lösung von Methylsulfid und Methylchlorid in wenig Methylalkohol einige Tage mit molekularem Silber (welches mit Zink bereitet und daher zinkhaltig war) auf 100° erhitzt wurde. Die Röhre enthielt dann neben dem Silber langfaserige weiße Krystalle und zwei Flüssigkeitsschichten. Die leichtere Schichte, gab beim Fraktionieren Methylsulfid und bis 67° siedende Fraktionen (Gemische von

Methylsulfid und Methylalkohol). Die schwerere Flüssigkeit gab beim Verdunsten Trimethylsulfinchlorid.

Der feste Anteil des Röhreninhaltes wurde mit Methylalkohol ausgekocht. Der in Lösung gehende Stoff wurde nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert und erwies sich als das Zinkdoppelsalz.

Zur Darstellung des Zinkdoppelsalzes wurden 9 g Methylsulfid in methylalkoholischer Lösung mit Chlormethyl gesättigt und dann mit 13 g Zinkchlorid in einem Einschmelzrohr 5 Tage auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt gab keine Krystallisation und lieferte beim Abdampfen eine gelbliche hygroskopische Masse. Löst man sie in Methylalkohol und fällt mit Äther, so erhält man weiße, sehr feine Nadeln. Diese schmelzen noch ziemlich tief (140°) und waren in Wasser nicht völlig löslich. Sie konnten aber durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt werden und erwiesen sich dann als identisch mit dem auf anderem Wege erhaltenen Doppelsalz. Die Ausbeute war schlecht (0·8 g). Eine etwa halb so große Ausbeute wurde erhalten, wenn das Gemisch nicht erhitzt, sondern bloß einen Tag stehen gelassen wurde. Die Verbindung von Methylsulfid und Methylchlorid tritt also bei Gegenwart und Abwesenheit von  $ZnCl_2$  ungefähr gleich schwer ein.

Das Zinkdoppelsalz ist weiß, in Wasser leicht und klar löslich, schwerer in kaltem Methylalkohol und schmilzt bei 208°. Bisweilen bildet es größere Krystalle. Die lufttrockene Substanz ist krystallwasserfrei und nicht hygroskopisch.

- I. 0·0756 g verbrauchten 8·5  $cm^3$  0·09707 n.-Ag  $NO_3$ -Lösung.
- II. 0·1870 g gaben 0·1352 g  $CO_2$ , 0·0805 g  $H_2O$ .
- III. 0·0658 g verbrauchten 8·75  $cm^3$  0·08371 n.-Ag  $NO_3$ .
- IV. 0·0303 g gaben 0·0133 g  $ZnSO_4$ .
- V. 0·1692 g gaben 0·1191 g  $CO_2$ , 0·0795 g  $H_2O$ .
- VI. 0·0691 g verbrauchten 9·2  $cm^3$  0·08371 n.-Ag  $NO_3$ .
- VII. 0·0594 g verbrauchten 6·90  $cm^3$  0·09596 n.-Ag  $NO_3$ .
- VIII. 0 0753 g gaben beim Abrauchen mit  $H_2SO_4$  und starkem Glühen 0·0172 g  $ZnO$ .<sup>1</sup>

Die Analysen I bis VI wurden mit der mit molekularem Silber, VII und VIII mit der aus  $ZnCl_2$  dargestellten Substanz ausgeführt.

<sup>1</sup> Siehe W. Euler, Z. anorg. Ch., 25, 147 (1900).

Gefunden: C II. 19·71, V. 19·20; H II. 4·82, V. 5·26; Cl I. 38·7, III. 39·5, VI. 39·5, VII. 39·5; Zn IV. 17·8, VIII. 18·4 0/10. Berechnet für  $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{ZnCl}_4$  C 19·92, H 5·02, Cl 39·24, Zn 18·08 0/10.

### Trimethylsulfin-Cadmium-chlorid.

Auch bei Gegenwart von  $\text{CdCl}_2$  vereinigen sich Methylsulfid und Methylchlorid nur schwer. Die mit Chlormethyl gesättigte Lösung von 3 g Methylsulfid in wenig Methylalkohol wurde mit 9 g  $\text{CdCl}_2$  5 Tage auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt erstarrte allmählich durch Bildung feiner Krystallflitterchen. Er wurde mit Methylalkohol ausgekocht. Die Lösung krystallisierte schon während des Filtrierens. Ausbeute 0·4 g. Auch wenn man das Reaktionsgemisch nicht erhitzt, sondern die Einschmelzröhren bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt, scheidet sich bald eine weiße Substanz aus. Die Ausbeute ist aber etwas schlechter.

Das Doppelsalz bildet aus  $\text{CH}_4\text{O}$  feine weiße Nadeln oder fächerartige Aggregate, ist schwer löslich in Methylalkohol, etwas leichter in Wasser. Durch heißes Wasser wird es nicht zersetzt. Dies geht daraus hervor, daß das Gewicht von 0·1273 g beim Abdampfen mit Wasser nur um einen innerhalb der Fehlergrenze liegenden Betrag (0·0002 g) abnahm. Es ist nicht hygroskopisch. Im Kapillarrohre bleibt es bis 430° fest. Ein kleiner Teil sublimiert. Wahrscheinlich ist es bei dieser Temperatur schon in  $\text{CdCl}_2$  übergegangen, welches erst über 500° schmilzt.

- I. 0·0268 g gaben 0·0181 g  $\text{CdSO}_4$ .
- II. 0·0119 g gaben 0·0083 g  $\text{CdSO}_4$ .
- III. 0·0131 g brauchten 1·55  $\text{cm}^3$  0·08602 n.-Ag  $\text{NO}_3$ .
- IV. 0·0117 g brauchten 1·45  $\text{cm}^3$  0·08602 n.-Ag  $\text{NO}_3$ .
- V. 0·0294 g brauchten 3·05  $\text{cm}^3$  0·09596 n.-Ag  $\text{NO}_3$ .
- VI. 0·0697 g gaben 0·0255 g  $\text{CO}_2$ , 0·0251 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
- VII. 0·0396 g gaben 0·0169 g  $\text{CO}_2$ , 0·0121 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden: C VI. 10·0 0/10, VII. 11·6, H VI. 4·0 0/10, VII. 3·4, Cl III. 36, IV. 38, V. 35·3, Cd I. 38, II. 38 0/10. Berechnet für  $(\text{CH}_3)_3\text{SCdCl}_3$  C 12·16, H 3·06, Cl 35·94, Cd 37·97 0/10.

### Bis-trimethylsulfin-Mangano-chlorid.

Konzentrierte methylalkoholische Lösungen von Manganchlorür und Trimethylsulfinchlorid wurden im Verhältnis 1 : 1 Mol vermischt. Es entstand in guter Ausbeute eine feinkrystallinische, leicht gelbliche Fällung. Sie ist in Wasser und Methylalkohol leicht löslich, nicht hygroskopisch und bleibt im Kapillarrohr bei 300° anscheinend unverändert. Zum Umkrystallisieren eignet sich Methylalkohol.

I. 0·0377 g brauchten 4·35 cm<sup>3</sup> 0·09772 n.-Ag.NO<sub>3</sub>.

II. 0·0345 g brauchten 4·00 cm<sup>3</sup> 0·09772 n.-Ag.NO<sub>3</sub>.

III. 0·0835 g gaben 0·0359 g Mn SO<sub>4</sub>.

Gefunden: Cl I 40·0, II 40·2, Mn 15·64 0/10. Berechnet für [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>S]<sub>2</sub> Mn Cl<sub>4</sub>  
Cl 40·41, Mn 15·65 0/10.

### Trimethylsulfin-Ferro-chlorid.

Der beim Versetzen von methylalkoholischer FeCl<sub>2</sub>-Lösung mit zerflossenem Trimethylsulfinchlorid (1 : 1 Mol) entstehende Niederschlag ist weiß, leicht in Methylalkohol löslich und oxydiert sich oberflächlich an der Luft, wobei er gelblich bis braun wird. Ebenso tritt beim Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol teilweise Oxydation ein. Die erhaltene, wahrscheinlich noch nicht reine Probe schmolz bei 190°.

0·0129 g gaben 0·0040 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fe gefunden: 22 0/10, berechnet für (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>S Fe Cl<sub>3</sub> 23·32 0/10.

### Trimethylsulfin-Ferri-chlorid.

Eine sehr konzentrierte methylalkoholische FeCl<sub>3</sub>-Lösung wurde mit zerflossenem Trimethylsulfinchlorid (1 : 1 Mol) gemischt. Man erhält einen gelbbraunen Niederschlag, der beim Umkrystallisieren heller wird.

Das Doppelsalz ist in Wasser und Methylalkohol sehr leicht löslich, beginnt bei 240° zu erweichen und ist bei 250° völlig zu einer bräunlichen Flüssigkeit geschmolzen.

0·0734 g gaben 0·0212 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0·1532 g Ag Cl.

Gefunden: Fe 20·2, Cl 51·64, berechnet für (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>S Fe Cl<sub>4</sub>, Fe 20·32,  
Cl 51·62 0/10.

### Trimethylsulfin-Wismut-chlorid?

Der beim Versetzen der methylalkoholischen  $\text{BiCl}_3$ -Lösung mit wenig Trimethylsulfinchlorid erhaltene Niederschlag war weiß, krystallinisch, unlöslich in Wasser und Methylalkohol.

0·0672 g verbrauchten nach Ausfällung des Bi mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $6\cdot70 \text{ cm}^3$  0·09772 n.-Ag  $\text{NO}_3$ , entsprechend 34·5 % Cl. Die Wismutbestimmung verunglückte und konnte wegen Materialmangels nicht wiederholt werden. Da  $\text{BiCl}_3$  33·85,  $(\text{CH}_3)_3\text{S Cl}$  31·49 % enthält, ist die Chlorbestimmung wahrscheinlich zu hoch und gestattet keinen Schluß auf die Formel  $(\text{CH}_3)_3\text{S BiCl}_i$ ; verlangt 33·22 % Cl; doch kommen auch wismutreichere Formeln in Betracht.

### Trimethylsulfin-Stanni-chlorid.

Dargestellt wie die Ferriverbindung. Weißer Niederschlag; in Wasser nicht, in Methylalkohol sehr wenig löslich; schmilzt bis  $300^\circ$  nicht.

0·0175 g wurden mit Soda und Salpeter geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, mit  $\text{HNO}_3$  neutralisiert und durch Ammonnitrat 0·0069 g  $\text{Sn O}_2$  ausgefällt.

Sn gefunden 31%, berechnet für  $(\text{CH}_3)_3\text{S Sn Cl}_5$  31·81%.

### Trimethylsulfin-Bromid.

Es wurde von Cahours<sup>1</sup> zuerst aus Methylsulfid und Benzylbromid erhalten, dann aus dem Hydroxyd mit Bromwasserstoff und aus den Komponenten dargestellt. Ferner hat es Carrara<sup>2</sup> aus Methylsulfid und Brom erhalten. Es läßt sich auch leicht durch Einwirkung von Bromsilber auf Trimethylsulfinjodid gewinnen.

Die wässrige Lösung des Jodids wurde mit dem anderthalbfachen der theoretischen Menge Bromsilber mehrere Tage stehen gelassen, bis die Jodreaktion verschwand. Nach dem Filtrieren wurde am Wasserbad abgedampft und der Rückstand zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute fast theoretisch (7 g aus 10 g Jodid).

Das Trimethylsulfinbromid bildet durchsichtige farblose Plättchen. Es ist zerfließlich. Im Kapillarrohr beginnt es bei

<sup>1</sup> Jahresb. f. Ch., 1875, 256; 1877, 514

<sup>2</sup> J. B., 1892, 1464.

184° zu schmelzen und verflüchtigt sich bei 189° völlig. Aus methylalkoholischer Lösung wird es durch Äther als Öl gefällt, wohl infolge eines geringen Wassergehaltes der Lösungsmittel. Mit Kupferbromid in methylalkoholischer Lösung gibt es einen tief dunkelvioletten Niederschlag vom Schmelzpunkte 184 bis 185°.

I. 0·1115 *g* verbrauchten 7·10 *cm*<sup>3</sup> 0·09743 n.-Ag NO<sub>3</sub>.

II. 0·1543 *g* verbrauchten 10·15 *cm*<sup>3</sup> 0·09743 n.-Ag NO<sub>3</sub>.

Br gefunden: I. 49·6, II. 51·22 0/10; berechnet (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>S Br 50·88 0/10.

### Bis-trimethylsulfin-Zink-bromid.

Beim Mischen methylalkoholischer Lösungen von Trimethylsulfinbromid und Zinkbromid fällt sofort ein feinkristallinischer weißer Niederschlag aus, der sich aus Methylalkohol gut umkristallisieren läßt. Ausbeute fast quantitativ.

Das Doppelsalz ist nicht hygroskopisch, in H<sub>2</sub>O und Methylalkohol leicht löslich und schmilzt bei 211 bis 213°.

I. 0·0754 *g* verbrauchten 5·90 *cm*<sup>3</sup> 0·09772 n.-Ag NO<sub>3</sub>.

II. 0·0878 *g* verbrauchten 6·75 *cm*<sup>3</sup> 0·09772 n.-Ag NO<sub>3</sub>.

III. 0·0626 *g* gaben 0·0188 *g* Zn SO<sub>4</sub>.

Gefunden: Br I. 61·1, II. 60·0, Zn 12·2; berechnet für [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>S]<sub>2</sub> Zn Br<sub>4</sub>  
Br 59·28, Zn 12·12 0/10.

### Trimethylsulfin-Kadmium-bromid.

Dargestellt wie das Zinkdoppelsalz (1:1 Mol). Es bildet sich sofort ein dichter, aus feinen Krystallen bestehender weißer Niederschlag, der aus Methylalkohol umkristallisiert wird. Ausbeute sehr gut.

Das Doppelsalz ist nicht hygroskopisch, in Wasser und Methylalkohol leicht löslich, sintert von ungefähr 180° an und schmilzt unter Aufschäumen bei 233 bis 235°. Die lufttrockene Substanz verliert auch bei 100° nicht an Gewicht.

I. 0·0990 *g* verbrauchten 7·20 *cm*<sup>3</sup> 0·09772 n.-Ag NO<sub>3</sub>.

II. 0·0399 *g* verbrauchten 2·85 *cm*<sup>3</sup> 0·09772 n.-Ag NO<sub>3</sub>.

III. 0·1008 *g* gaben 0·0480 *g* Cd SO<sub>4</sub>.

Gefunden: Br I. 56·8, II. 56 0/10, Cd 25·7 0/10; berechnet für (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>S Cd Br<sub>3</sub>  
Br 55·84, Cd 26·17 0/10.

**Bis-trimethylsulfon-Wismut-bromid.**

Dargestellt wie das Zinkdoppelsalz (1 : 1 Mol). Der ausfallende dicke Niederschlag ist weiß mit schwach gelblichem Stich. Die Gelbfärbung tritt nach dem Abfiltrieren und längerem Stehen stärker hervor.

Das Doppelsalz ist in Wasser und Methylalkohol unlöslich, wird durch heißes Wasser zersetzt und schmilzt bei 223°. Schon bei ungefähr 220° bemerkt man ein Aufblähen.

I. 0·1842 g gaben nach Erwärmen mit starker Salpetersäure (wobei klare Lösung eintrat), Abdampfen und Fällern mit Ammoncarbonat 0·0557 g Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

II. 0·1397 g wurden mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gekocht. Die Ausscheidung gab nach Auflösen mit HNO<sub>3</sub>, Abdampfen und Fällern mit Ammoncarbonat 0·0412 g Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Das Filtrat verbrauchte nach dem Neutralisieren mit K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> als Indikator 9·4 cm<sup>3</sup> 0·09772 n.-Ag NO<sub>3</sub>.

Gefunden: Br 52·54, Bi I. 27·11, II. 26·44 0/0; berechnet für [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>S]<sub>2</sub>BiBr<sub>2</sub>: Br 52·46, Bi 27·30 0/0.

**Trimethylsulfonjodid.**

Im Gegensatz zum Chlormethyl reagiert CH<sub>3</sub>J rasch und glatt mit Methylsulfid.<sup>1</sup> Den Schmelzpunkt des Trimethylsulfonjodids habe ich im Kapillarrohre bei 184 bis 185° gefunden. Nach Klinger<sup>2</sup> zersetzt es sich ohne Schmelzen bei 215°, nach Strömholm<sup>3</sup> kocht es einige Grade über 200° weg, ohne zu schmelzen. Dieses verschiedene Verhalten kann bei einer dissoziierenden Substanz wohl auf Verschiedenheiten der Versuchsbedingungen zurückgeführt werden. Auch kleine Verunreinigungen können eine Rolle spielen. Die Analyse der von mir verwendeten Probe deutete nicht auf erhebliche Verunreinigung.

0·2972 g verbrauchten 17·30 cm<sup>3</sup> 0·08371 n.-Ag NO<sub>3</sub>.

J gefunden: 61·84, berechnet (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> SJ 62·20 0/0.

<sup>1</sup> Cahours, Ann. Ch. Pharm., 135, 355 (1865); Dehn, Ann. Ch. Pharm., Suppl. IV, 107 (1865/66).

<sup>2</sup> Ber. D. ch. G., 10, 1879 (1877).

<sup>3</sup> Ber., 33, 827 (1900).

Mit KJ, NaJ, PbJ<sub>2</sub> und NiJ<sub>2</sub> gelang es nicht, Doppelsalze herzustellen. Das Gemisch heißer methylalkoholischer Lösungen von Trimethylsulfinjodid (2 Mole) und Kalium- oder Natriumjodid (1 Mol) schied beim Erkalten Trimethylsulfinjodid ab, ebenso auch kaltgemischte konzentrierte Lösung infolge Löslichkeitsverminderung durch Alkalijodid. Kalium und Natrium waren darin nur spektroskopisch nachweisbar. Der Schmelzpunkt war 184 bis 185°. Die Titration der beiden Proben ergab 61·84 und 62·02 0/10 Jod.

Behufs Darstellung des Pb- und Ni-Doppelsalzes wurde 1 Mol Trimethylsulfinjodid mit 1 Mol PbJ<sub>2</sub> 28 Stunden, mit 1 Mol NiJ<sub>2</sub> 15 Stunden am Wasserbade erhitzt. Das PbJ<sub>2</sub> blieb ungelöst; NiJ<sub>2</sub> ging vollständig in die dunkelrote Lösung, schied sich aber nach dem Erkalten größtenteils unverändert aus. Nach dem Filtrieren wurde in beiden Fällen abdestilliert. Der Siedepunkt stieg bis ungefähr 140°. An der mit NiJ<sub>2</sub> erhaltenen Fraktion 100 bis 120° wurde ein jodoformähnlicher Geruch bemerkt. Die Natur der höhersiedenden Substanz wurde nicht untersucht. Der Rückstand war bei Anwendung von PbJ<sub>2</sub> Trimethylsulfinjodid, bei NiJ<sub>2</sub> eine schwarze Masse, die nicht weiter untersucht wurde.

### Bis-trimethylsulfin-Zink-jodid.

Je 1 Mol Trimethylsulfinjodid und Zinkjodid wurden in methylalkoholischer Lösung gemischt. Es bildet sich ein reichlicher, weißer, feinkrystallinischer Niederschlag, der aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde.

Das Doppelsalz schmilzt bei 183° und ist nicht hygroskopisch. Beim Erhitzen verkohlt es und liefert schließlich eine weiße, in der Hitze gelbe Masse (ZnO).

0·1073 g gaben 0·0224 g ZnSO<sub>4</sub>.

0·2123 g gaben 0·0715 g CO<sub>2</sub>, 0·0439 g H<sub>2</sub>O.

0·0470 g verbrauchten 2·68 cm<sup>3</sup> 0·09690 n.-AgNO<sub>3</sub>.

Gefunden: Zn 8·45, C 9·19, H 2·32, J 70·10 0/10; berechnet für [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>S]<sub>2</sub>·ZnJ<sub>4</sub> Zn 8·99, C 9·90, H 2·49, J 69·80 0/10.

### Trimethylsulfin-Wismut-jodid.

1 Mol BiJ<sub>3</sub> wurde mit der methylalkoholischen Lösung von 1 Mol Trimethylsulfinjodid eine Woche am Wasserbade erhitzt. Die Reaktion ging sehr langsam. Immerhin verschwand der größere Teil des BiJ<sub>3</sub>. Dafür trat ein leuchtend rotes Salz auf, welches von BiJ<sub>3</sub> durch Abschwemmen getrennt wurde.

Es war unlöslich in Wasser und Methylalkohol und schmilzt bis  $290^{\circ}$  nicht. Die Analyse wurde wie beim Bromid ausgeführt.

0·0824 g verbrauchten  $4\cdot25\text{ cm}^3$  0·09772 n.-Ag NO<sub>3</sub> und gaben 0·0236 g Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Gefunden: Bi 25·7, J 64·0; berechnet für (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>S BiJ<sub>4</sub> Bi 26·23, J 64·03  $\frac{0}{10}$ .

Eine Verbindung von Trimethylsulfinjodid und Wismutchlorid ist von Vanino und Mussgnug<sup>1</sup> dargestellt worden.

---

<sup>1</sup> Ber., 50, 23 (1917).